



04.6.02

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Michiei NAKAMURA, et al.

GAU: 1755

SERIAL NO: 10/033,897

EXAMINER:

FILED: January 03, 2002

FOR: PRODUCTION PROCESS OF COLORED FINE PARTICULATE RESINS, COLORED FINE PARTICULATE RESINS, AND COLORING PROCESS OF ARTICLES

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-002497	January 10, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

RECEIVED  
MAR 26 2002  
TC 1700

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, MCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADTER  
REGISTRATION NUMBER 30,996

Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618



22850



10/033,897

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-002497

出 願 人

Applicant(s):

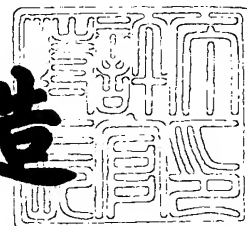
大日精化工業株式会社

RECEIVED  
MAR 26 2002  
TC 1700

2001年12月28日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3112352

【書類名】 特許願

【整理番号】 DN001214

【提出日】 平成13年 1月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09B 29/09  
C09B 67/20

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

    【氏名】 中村 道衛

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

    【氏名】 宝田 茂

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

    【氏名】 嶋中 博之

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

    【氏名】 大島 耕太郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

    【氏名】 土田 真也

【特許出願人】

    【識別番号】 000002820

    【氏名又は名称】 大日精化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107788

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 広志

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012561

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色樹脂組成物微粒子の製造方法、着色樹脂組成物微粒子および物品の着色方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱溶融性樹脂中に少なくとも色素が均一に分散または溶解してなる着色樹脂組成物の微粒子を製造するに際し、溶融状態の上記着色樹脂組成物を、その不溶性媒体中で液滴状微粒子となし、冷却固化させることを特徴とする着色樹脂組成物微粒子の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の方法により製造されたことを特徴とする着色樹脂組成物微粒子。

【請求項 3】 画像記録材料用、印刷材料用または塗料用である請求項 2 に記載の着色樹脂組成物微粒子。

【請求項 4】 請求項 2 に記載の着色樹脂組成物微粒子を含む画像記録材料、印刷インクまたは塗料で物品を着色することを特徴とする物品の着色方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、着色樹脂組成物微粒子の製造方法、着色樹脂組成物微粒子及びそれを用いた物品の着色方法に関し、更に詳しくは大量生産のために合理化された製造工程によって経済的に着色樹脂組成物微粒子を製造することができる方法、特に電子写真用現像剤、インクジェットプリンティング用インクなどの画像記録材料、印刷インキあるいは粉体塗料やスラリー塗料用の着色剤組成物として有用な着色樹脂組成物微粒子の提供を目的とする。

【0002】

【従来技術】

従来、電子写真用乾式現像剤（以下単に現像剤という場合がある）は、現像剤用バインダー樹脂微粉末と色素あるいは更に荷電制御剤などの内添剤とを計量、混合、混練してこれらをバインダー樹脂中に溶解あるいは分散させ、これをクラ

ッシャーなどで粗粉碎した後、ジェットミルなどの微粉碎機を使用して微粉碎し、風力分級機で粗粒及び微粉をカットするいわゆる破碎造粒法によって製造されている。

上記の製造方法において、バインダー樹脂の粉碎、各バッチ毎の材料の計量、タンブラーやヘンシルミキサー等での混合等の製造工程の合理化については、特開平 1 1 - 4 9 8 6 4 号公報で、バインダー樹脂成分を押出成形機に供給し、色素類を自動計量装置を経由して押出成形機に供給し、押出成形機中にて色素類と熔融状態の樹脂成分とを混練することにより改良し得ることが提案されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記した破碎造粒方法は、使用するジェットミルなどの微粉碎機、風力分級機などの製造機械が非常に高価であるという難点がある。また、現像剤は、オフィスオートメーション機器の普及により様々な環境で使用されるようになり、それらに対応してブロッキング防止対策など現像剤の保存性向上のためのバインダー樹脂のガラス転移点の高温化、および画質の高精細化への要望から、現像剤の粒度の微細化への移行などに対応して製造条件の変更や、より厳密な製造条件の管理が必要となってきた。そのため粉碎機への投入量のコントロール、製品の粒径を小さく、粒度分布の幅を狭くする必要から生産性の低下をもたらすなど、目標の製品を効率よく安価に製造することは困難になってきた。さらには、それらの製造条件が既存の設備で対応できない場合には、新規な製造機械への変更も必要となるなど経済的にも問題があった。また、破碎造粒法による現像剤は不定形な破碎粒状で、表面電荷の分布も不均一であり、懸濁重合法などによる球形状現像剤に比べ現像剤としての性能が不十分である残留微粉も多く発生し、不経済であった。

【 0 0 0 4 】

本発明者らはかかる問題点が解決され、大量生産が可能で、経済的、合理的な方法で形状が揃い、性状が均質な着色樹脂微粒子の製造方法を開発すべく鋭意検討を進めた結果、着色樹脂組成物を熔融状態で不溶性媒体中で液滴状にしたエマルジョン分散液を調製し、引き続き液滴を冷却、固化することで着色樹脂組成物

を微粒子化し、濾過、洗浄および乾燥することにより、着色樹脂組成物の球状微粒子の粉体を得られ、また、この方法は上記した従来の各種微粉碎、分級工程を必要とせず、合理化された製造工程にて均質な球状の電子写真用乾式現像剤を大量生産することができ、経済的にも優れていることを見いだした。本発明者らはかかる知見に基づき、着色樹脂組成物微粒子、特に電子写真用現像剤の提供を目的として更に検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、熱溶融性樹脂中に少なくとも色素が均一に分散または溶解してなる着色樹脂組成物の微粒子を製造するに際し、溶融状態の上記着色樹脂組成物を、その不溶性媒体中で液滴状微粒子となし、冷却、固化させることを特徴とする着色樹脂組成物微粒子の製造方法、着色樹脂組成物微粒子及びそれを用いた物品の着色方法である。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

発明における着色樹脂組成物は、従来公知の、特に画像記録剤あるいは粉体塗料やスラリー塗料用として使用されてきたバインダー樹脂成分と少なくとも色素とからなる着色樹脂組成物である。バインダー樹脂成分は熱溶融性樹脂であり、これに色素あるいは更に荷電制御剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤などの内添剤を均一に分散または溶解させてなる着色樹脂組成物である。以下では、色素または色素と内添剤などを色素類と総称する。

【 0 0 0 7 】

本発明の着色樹脂組成物を微粒子化する方法は、溶融状態の着色樹脂組成物を、その不溶性媒体中で液滴状微粒子となし、次いで冷却、固化させることが特徴であり、破碎工程や分級工程を必要としない微粒子化方法である。

本発明において、溶融状態の着色樹脂組成物を不溶性媒体中で液滴状の微粒子とする方法としては、例えば、次のような方法が挙げられる。

(1) 溶融状態の着色樹脂組成物を多孔質体を通して不溶性媒体中に吐出させて

液滴状微粒子とする方法、

(2) 溶融状態の着色樹脂組成物を不溶性媒体中に高速攪拌ないし衝撃力で分散させ、不溶性媒体中に液滴状微粒子を形成させる方法、

【0008】

(3) 溶融状態の着色樹脂中に不溶性媒体を液滴型に分散させた分散液を調製し、更にそれを逆相に転換して不溶性媒体中に液滴状微粒子が分散した分散液とする方法、

(4) 溶融状態の着色樹脂組成物を不溶性媒体中に飛散ないし噴霧させて液滴状微粒子を形成させる方法、

(5) 溶融状態の着色樹脂組成物を圧力、電気力、磁気力、あるいはガスの発生などによる脈動作用によりノズルから不溶性媒体中に吐出させて液滴状微粒子を形成させる方法、および上記の各方法を組み合わせた方法などである。

【0009】

上記の各方法で使用される不溶性媒体と称する媒体とは、本発明の着色樹脂組成物に対して実質的に親和性を有しない貧溶媒ないし不溶性溶媒である液状媒体及び気体媒体である。具体的には、液体媒体で特に好ましい溶媒としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類、それらのモノ及びジアルキルエーテル、モノ及びジカルボン酸エステル、モノアルキルエーテルモノカルボン酸エステル等の誘導体；グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン類；シリコンオイル類；ミネラルターペン、ケロシン、白灯油や「アイソパー」（エクソン化学社製）、「シェルソール」（シェルジャパン社製）、「ハイゾール」（日本石油化学社製）等の商品名の炭化水素系溶媒類；高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸トリグリセライド、植物油類；水；水-アルコール、水-ケトン、水-グリコールエーテル等の水と水溶性有機溶媒との混合媒体などであり、気体媒体としては常温の空気、水あるいは冷媒で冷却された空気、液体窒素あるいはドライアイスによる冷却気体を混入して冷却された空気などが挙げられる。

【0010】



以下に上記の各方法を詳細に説明する。

(1)の方法は、エマルジョンの生成法としての膜乳化法に相当する方法である。使用される多孔質体としては、希望する粒径の微粒子を調製する開口部を有する各種の多孔質膜が使用される。材質の物性、強度、化学的堅牢性としては、製造時、常圧ないし加圧での加熱条件下で変形したり、破損したりせず、また、使用される不溶性媒体や溶融した着色樹脂組成物に対しても安定で、不活性な材質であることが必要である。具体的には、多孔質ステンレス膜、多孔質真鍮膜、ステンレス製金網、真鍮製金網、多孔質ガラス膜、シラス多孔質ガラス、多孔質セラミックなどが使用される。多孔質膜の開口部の大きさは、特に制限されず、着色樹脂組成物の溶融粘度、吐出速度や不溶性媒体の粘度などに依存するが、着色樹脂組成物溶融物の液滴粒子は概して多孔質膜の開口部の口径より大きくなるので希望する粒径よりやや小さい開口部を有するものが使用される。例えば、開口部の大きさは、粒径の  $1/2$  ないし  $1/5$ 、好ましくは  $1/3$  ないし  $1/4$  位の大きさである。

#### 【0011】

溶融した着色樹脂組成物を液滴にする工程では、溶融着色樹脂組成物をできるだけ低粘度にすることが必要であり、そのためには分解しない範囲で樹脂の軟化温度より更に温度を高くしてポリマーの結晶を完全に融解することが望ましく、また、生成した液滴を融合させることなく冷却、固化させるための工程では、できるだけ低温にすることが望ましい。例えば、液滴化工程では不溶性媒体の温度は凡そ  $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは凡そ  $100^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$  であり、固化工程では凡そ  $-10^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは凡そ  $0^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$  である。液滴にする際には、生成した液滴の融合を防止するために、液状不溶性媒体にコロイダルシリカ、無機塩類、高分子保護コロイドなどを融合防止剤として添加することも好ましい方法である。また、生成した着色樹脂組成物微粒子を濾過、洗浄、および乾燥するが、必要に応じて凝集した微粒子を砕くために破砕機や粉碎機などを使用したり、混入する粗大粒子や微粉を自動篩機や分級機などを使用して分離することも好ましいことである。上記の溶融した着色樹脂組成物の液滴化、固化、破砕、分級などは以下に述べる他の方法にも共通に適用される。同様に、熱溶融性樹

脂の溶融は、常圧下であっても、加圧下であってもよい。

【 0 0 1 2 】

(2)の方法は、エマルジョン生成法での攪拌型乳化法に相当する方法である。強力なずり応力を与えて分散相液体を破壊、分散させる攪拌乳化機、高圧乳化機など従来から使用されている乳化機が使用される。攪拌部分の回転数は希望する粒径、着色樹脂組成物の溶融粘度、不溶性媒体の粘度などの状況によって変わり、一概に規定することはできないので、その都度予備検討が必要である。例えば希望する粒径が7～10  $\mu\text{m}$ の粒径とすると、凡そ3,000～10,000 rpm、好ましくは凡そ5,000～7,000 rpmを目安にして光学顕微鏡や粒度分布測定器で生成した微粒子の粒径を確認しながら進めるのが好ましい。

(3)の方法は、エマルジョン生成法での油中水滴(W/O)型エマルジョンに相当する。溶融した着色樹脂組成物中に不溶性媒体の液滴が分散した液を調製し、更にそれを逆相に転換して不溶性媒体中に液滴状微粒子を形成させて微粒子化する方法である。(1)の多孔質膜や(2)の攪拌乳化機や高圧乳化機などが使用される。

【 0 0 1 3 】

(4)の方法は、スプレイ乾燥機に類似した製造装置が使用され、溶融状態の着色樹脂組成物を噴霧ノズルに供給し、直接にあるいは高速回転するディスクに当てて液滴をさらに微細化して、冷却した不溶性媒体中に飛散ないし噴霧させて形成された液滴状微粒子を冷却、固化して微粒子化する方法である。冷却した不溶性媒体としては空気、窒素ガス、ドライアイスからの冷却気体あるいは上記の不溶性液体媒体などが使用される。

(5)の方法は、熱溶融インクジェットプリンターのインクジェットの吐出部に類似した製造装置が使用され、溶融状態の着色樹脂組成物を圧力、電気力、磁気力、あるいはガスの発生などの作用によりノズルから微細化した液滴を冷却した不溶性媒体中に吐出させ、固化して微粒子化する方法である。例えば、圧電振動子の作用による脈動を利用したノズルが使用される。冷却した不溶性媒体としては(4)と同様な冷却気体、前記の不溶性液体媒体が使用される。

【 0 0 1 4 】

本発明の着色樹脂組成物のバインダー樹脂として使用される熱溶融性樹脂としては、従来からバインダー樹脂として使用されている縮合重合系樹脂、付加重合系樹脂及びそれらの混合物が使用される。特に炭化水素環を有する縮合重合系樹脂は、その炭化水素環による結晶性により比較的分子量であっても高いガラス転移点を示し、比較的分子量であることから溶融粘度も低く、非常に好ましい樹脂である。

上記した高ガラス転移点と低溶融粘度の好ましい特性を有する縮合重合系樹脂としては、特にベンゼン環、ナフタレン環などの芳香族環やシクロヘキサン環などの脂環式環などの炭化水素環を有するポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などが好ましい主成分樹脂として挙げられる。芳香族環ないし脂環式環を有するポリエステル樹脂成分はそれらの環を有するジオール成分及び／またはそれらの環を有するジカルボン酸成分を主原料として得られるポリエステル樹脂である。

#### 【 0 0 1 5 】

芳香族環ないし脂環式環を有するジオール成分としては、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S などのビスフェノール類のアルキレン (C 2 ~ C 4) オキサイド付加物、それらの水素添加物、p-キシレングリコール、ビス (ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。また、芳香族環ないし脂環式環を有するジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、メチルナジック酸など及びそれらの低級アルキルエステル、酸ハロゲン化物及び酸無水物などのジカルボン酸およびその誘導体が挙げられる。これらの芳香族環ないし脂環式環を有するジオール成分と共に使用されうる脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などが挙げられ、芳香族環ないし脂環式環を有するジカルボン酸成分と共に使用されうる脂肪族ジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどが挙げられる。

## 【 0 0 1 6 】

これらの芳香族環ないし脂環式環を有するポリエステル樹脂は、ガラス転移点が約 5 0 ℃ 以上、特に好ましくは 5 0 ～ 6 5 ℃、軟化点が約 1 0 0 ～ 1 5 0 ℃、好ましくは 1 0 0 ～ 1 3 0 ℃ であり、溶融温度幅の狭いシャープ・メルト性の常温で固体の樹脂である。又、樹脂の好ましい重量平均分子量は、約 1, 0 0 0 ～ 5 0, 0 0 0、好ましくは 3, 0 0 0 ～ 1 0, 0 0 0 である。

## 【 0 0 1 7 】

エポキシ樹脂としては、例えば、スフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S などのビスフェノール類のポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、それらのエステル誘導体などが挙げられる。エポキシ樹脂の好ましい重量平均分子量は、約 1, 0 0 0 ～ 5 0, 0 0 0、好ましくは 3, 0 0 0 ～ 1 0, 0 0 0 である。

## 【 0 0 1 8 】

付加重合系樹脂としては、高ガラス転移点で、比較的低分子量の（共）重合体が挙げられる。例えば、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体などが挙げられる。これらの付加重合系樹脂としては、従来の乾式現像剤の製造において破砕一分級法に使用されている平均分子量の比較的低い共重合体を使用される。尚、付加重合系樹脂を使用した球状の乾式現像剤としては、懸濁重合法を用いたいわゆる重合法トナーがあるが、懸濁重合法の特性から付加重合系樹脂成分は分子量が高い（共）重合体になる。

## 【 0 0 1 9 】

上記した本発明の着色樹脂組成物の微粒子化方法においては、着色樹脂組成物が溶融し、それぞれの微粒子化方法に適する溶融粘性状態、即ち溶融粘度を有することが大切である。着色樹脂組成物およびそれに使用されるバインダー樹脂の溶融粘度は測定方法によって数値が異なることもあるが、本発明においては、キャピラリー中の熱溶融樹脂組成物の流下によって溶融特性を測定する方法である J I S K 7 1 9 9 「熱可塑性プラスチックのキャピラリーレオメーターによる

流れ特性試験方法」に基づいて設計・製作された「キャピログラフ 1 C」（東洋精機製作所製）を使用し、下記の測定条件で測定した溶融粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）である。

キャピラリー： 径 (D) 1.0mm      長さ (L) 10.0mm       $L/D = 10$

バレル： 径 9.55mm

滞留時間：3分

#### 【 0 0 2 0 】

キャピログラフ 1 C における押出し速度（ピストンスピード）とそれから導き出されたずり速度との関係を表 1 に示した。

表 1              粘度計の押出速度とずり速度の関係

押出速度 (mm/min)	ずり速度 ( $\text{s e c}^{-1}$ )	押出し速度 (mm/min)	ずり速度 ( $\text{s e c}^{-1}$ )
10	122	100	1216
20	243	200	2432
50	608	500	6080

#### 【 0 0 2 1 】

本発明において、電子写真用乾式現像剤用に使われるバインダー樹脂の例としての熱溶融性ポリエステル樹脂（R-1～R-6）の単量体成分と GPC 法によるポリスチレン換算の重量平均分子量（ $M_w$ ）および熱的性質（ガラス転移点  $T_g$ 、融点  $T_m$ ）を表 2 に示した。

【 0 0 2 2 】

表 2 バインダー樹脂の組成と性質

バインダー樹脂	バインダー樹脂の単量体成分		バインダー樹脂の性質		
	ジカルボン酸成分	ジオール成分	Mw (万)	Tg (℃)	Tm (℃)
R-1	テレフタル酸	BPA-EO	1.2	60	100
R-2	テレフタル酸	BPA-PO	0.6	55	100
R-3	テレフタル酸 /フマル酸	BPA-PO	1.3	46	92
R-4	テレフタル酸	BPA-EO /CHDM	1.4	64	108
R-5	フマル酸	BPA-PO	2.5	55	104
R-6	テレフタル酸	BPA-PO	2.7	64	115

【 0 0 2 3 】

(注)

BPA-EO：ビスフェノールA-エチレンオキシド付加物

BPA-PO：ビスフェノールA-プロピレンオキシド付加物

CHDM：シクロヘキサンジメタノール

Mw：重量平均分子量

Tg：示差走査熱量測定装置で測定したガラス転移点

Tm：示差走査熱量測定装置で測定した融点

【 0 0 2 4 】

バインダー樹脂の組成および樹脂物性と熔融温度との関係を見るために、上記の熱溶融性ポリエステル樹脂（R-1～R-6）の120℃～160℃での溶融粘度の測定し、結果を表3に示した。

【0025】

表 3 バインダー樹脂の溶融温度と溶融粘度の関係

バインダー樹脂	押出速度 (mm/min)	溶 融 温 度 (℃)				
		120	130	140	150	160
		溶 融 粘 度 (Pa・s)				
R-1	20	153	20	7	4	5
R-2	50	2	2	—	—	—
R-3	20	20	40	—	3	—
R-4	10	21	21	21	15	4
R-5	50	186	77	35	7	4
R-6	10	322	160	40	8	6

【0026】

上記の測定データから、バインダー樹脂の溶融粘度に最も大きく影響するのは温度条件であり、溶融温度の下限に近い低い温度では溶融物は高粘度であると共に異常な粘性を示し、正常な溶融粘度を与えるにはそれより高い温度が必要である。温度を上げるに従い溶融粘度は著しく低下し、安定してくる。

樹脂の性状、物性などの影響をみると、平均分子量の低い樹脂は低い温度で溶融する。軟化点の低い樹脂は、より低い温度で粘度が低く安定化する。高い温度ではガラス転移点が粘度に大きく影響している。ガラス転移点の高い樹脂は、溶融粘度を下げるのにより高い温度が必要である。

【0027】

また、着色樹脂組成物の溶融粘度は、バインダー樹脂のその温度における溶融粘度に大きく依存するが、添加される顔料、荷電制御剤などによっても影響され、着色樹脂組成物ごとに数値が異なる。

従って着色樹脂組成物を微粒子化するに当たっては、着色樹脂組成物を調製し

、例えば、上記した「キャピログラフ 1 C」によって熔融温度と押出速度を変化させて熔融粘度を測定する。熔融粘度は微粒子化方法によっても異なり、一概に規定することはできないが、熔融粘度としては凡そ 1 ~ 5 0 0 Pa · s、好ましくは 1 ~ 1 0 0 Pa · s の粘度範囲に入るような温度を決め、その温度条件で熔融した着色樹脂組成物を上記した方法に従って微粒子化することが好ましい。温度条件としては、例えば、凡そ 8 0 °C 乃至 1 8 0 °C、好ましくは 9 0 °C 乃至 1 6 0 °C である。

## 【 0 0 2 8 】

着色樹脂組成物は、上記した樹脂成分に色素類を添加することによって製造されるが、製造方法は特に限定されない。例えば、特開平 1 1 - 4 9 8 6 4 号公報で提案されている樹脂成分を押出成形機に供給し、一方、色素類を自動計量装置を経由して押出成形機に供給し、押出成形機中にて色素類と熔融状態の樹脂成分とを混練する製造方法が挙げられる。又、樹脂成分が特にポリエステル樹脂などの縮合重合反応による樹脂成分の場合には、例えば、特開平 1 1 - 4 6 8 9 4 号公報で提案されているような合理化された製造方法を用いることができる。この方法では、樹脂合成の各段階、即ち原料成分中に、重合反応中の樹脂中に、重合終了後の熔融状態にある樹脂中に、または反応釜から取り出した熔融状態の樹脂中に色素類を溶解又は分散させる。重合反応が途中の場合には更に反応を進めて完結させる。これらの方法で得られる着色樹脂組成物は、引き続き前記したような方法により、熔融状態の着色樹脂組成物は不溶性媒体中で微粒子化される。

## 【 0 0 2 9 】

本発明における着色樹脂組成物の製造方法としては、特に、縮合重合反応後のポリエステル樹脂成分を熔融状態のままで、または微粉状態で自動計量装置を経由して押出成形機に供給し、色素類を自動計量装置を経由して押出成形機に供給して着色など内添させる方法が好ましい。引き続き得られた着色樹脂組成物を前記の不溶性媒体中での微粒子化工程に入る製造方法が、製造工程が最も合理化される方法であり、経済的にも好ましい方法である。

## 【 0 0 3 0 】

本発明に使用する色素類は、色素以外に荷電制御剤、強磁性材料、架橋剤、光



安定剤、紫外線吸収剤などの内添剤を含むものであり、これらの種類および使用量は特に限定されない。色素としては有彩色、黒色の油溶性染料、分散性染料、有機顔料、カーボンブラック顔料及び無機顔料、微細強磁性材料、白色の有機顔料及び無機顔料から選ばれた色素である。例えば、アゾ顔料、高分子量アゾ顔料、アゾメチン基を含むアゾ顔料、アゾメチン顔料、アンスラキノン顔料、フタロシアニン顔料、ペリノン・ペリレン顔料、インジゴ・チオインジゴ顔料、ジオキサジン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、ジケトピロロピロール顔料、キノフタロン顔料、金属錯体顔料、アニリンブラック系等の有機顔料、酸化鉄顔料、複合酸化物顔料、酸化チタン顔料などの無機顔料、カーボンブラック顔料等が挙げられる。

また、電子写真現像剤における内添剤の荷電制御剤としては、例えば、サリチル酸金属錯体、アゾ染料金属錯体、カチオン化合物などが挙げられる。又、強磁性材料としては、例えば、黒色や茶色、赤褐色の磁性酸化鉄、磁性金属等から選ばれた従来公知の微細強磁性材料が挙げられる。また、粉体塗料などの用途において使用される内添剤としては、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、流動化剤などが挙げられる。

#### 【 0 0 3 1 】

また、着色樹脂組成物が乾式現像剤に使用される場合には、色素などと共に必要により帯電制御剤、流動化剤および／または強磁性材料が添加される。色素や荷電制御剤等の内添剤などの含有率は、従来公知の現像剤の場合と同様である。例えば、色素等が顔料である場合には、顔料の含有率は約 1 ～ 2 0 重量%、好ましくは約 2 ～ 8 % 重量であり、また、荷電制御剤の含有率は約 1 ～ 1 0 重量%、好ましくは約 2 ～ 6 重量%である。

#### 【 0 0 3 2 】

また、上記の如く樹脂成分中に添加される色素あるいはさらに荷電制御剤などの内添剤を、予め本発明において樹脂成分として使用する。例えば、前記ポリエステル樹脂または該樹脂と容易に相溶する樹脂中に微細に溶解ないし分散させた易分散性加工品、即ち高濃度顔料樹脂組成物ないし高濃度荷電制御剤樹脂組成物の形で使用する方法も非常に好ましい方法である。易分散性加工品中の色素類の

含有率は約 1 0 ～ 7 0 重量%、好ましくは約 2 0 ～ 5 0 重量%である。

### 【 0 0 3 3 】

また、本発明で使用する樹脂成分の溶融粘度が低いことは、着色樹脂組成物微粒子を用いて得られた乾式現像剤あるいは粉体塗料などが、紙、フィルム、鉄、アルミニウム、マグネシウムなどの金属板や成形物等の基材に画像や塗膜を形成した時に、優れた定着性、優れた発色性、鮮明性、塗膜の平滑性等の優れた性質を発揮する。

### 【 0 0 3 4 】

本発明の着色樹脂組成物微粒子は、着色微粒子を使用する着色用途において有用であり、上記したように電子写真用乾式現像剤、インクジェットプリンティング用インクなどの画像記録材料、印刷インク、静電粉体塗料、流動浸漬粉体塗料やスラリーペースト塗料などの着色剤組成物として、それぞれを用いた画像記録、印刷、塗装などの方法による物品の着色に使用される。

### 【 0 0 3 5 】

#### 【実施例】

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、文中の部または%とあるのは重量基準である。

### 【 0 0 3 6 】

#### 実施例 1

#### 〔 1 〕 顔料および荷電制御剤の高濃度含有樹脂組成物の製造

下記の方法で得られたポリエステル樹脂（バインダー樹脂 R - 1）の微粉末 7 0 部と下記に示す顔料、顔料誘導体あるいは荷電制御剤を高速混合機にて予備混合後、二軸押出し機により充分混練し、冷却、粗砕して、それぞれ顔料及び荷電制御剤の易分散加工品としての高濃度顔料樹脂組成物および高濃度荷電制御剤樹脂組成物を調製した。

上記で使用したバインダー樹脂 R - 1 は、テレフタル酸及びビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物（ヒドロキシル価：3 2 1）の等モルを縮合触媒としてテトラブチルチタネートを用いて縮合重合反応を行って得たビスフェノール型ポリエステル樹脂であり、樹脂の性質は前記表 2 に、また、各溶融温度にお

ける樹脂の溶融粘度は表 3 に示した。

#### 【 0 0 3 7 】

尚、上記で使用した顔料及び顔料誘導体あるいは荷電制御剤としては、黄色高濃度顔料樹脂組成物には C. I. ピグメントイエロー 1 2 8 を 2 7 部及びフタルイミドメチル化ジスアントラキノニールモノフェニルアミノースートリアジン 3 部を、赤色高濃度顔料樹脂組成物には C. I. ピグメントレッド 1 2 2 を 2 7 部及びフタルイミドメチル化ジメチルキナクリドン 3 部を、青色高濃度顔料樹脂組成物には C. I. ピグメントブルー 1 5 : 3 を 2 7 部及びフタルイミドメチル化銅フタロシアニンブルー 3 部を、黒色高濃度顔料樹脂組成物には C. I. ピグメントブラック 6 を 2 7 部及びフタルイミドメチル化銅フタロシアニンブルー 3 部を、高濃度荷電制御剤樹脂組成物にはクロム錯塩系負荷電制御剤 3 0 部をそれぞれ使用した。

#### 【 0 0 3 8 】

##### 〔 2 〕 着色樹脂組成物の製造

二軸押出成形機の自動計量装置におけるバインダー樹脂の供給量及び該押出成形機のシリンダーの途中に設けたサイドフィーダーの自動計量装置の〔 1 〕で製造した各色高濃度顔料樹脂組成物および高濃度荷電制御剤樹脂組成物の供給量が表 4 に示す割合になるように予め調節しておく。二軸押出成形機のホッパーにポリエステル樹脂（バインダー樹脂 R - 1）を自動計量装置を通じて供給し、押出成形機シリンダーの途中から自動計量装置により、前述の高濃度顔料樹脂組成物の粉碎品および高濃度荷電制御剤樹脂組成物の粉碎品をそれぞれ自動定量供給して押出成形機のシリンダー中に注入添加し、これらの粉碎品を成形機内において溶融状態のポリエステル樹脂成分と混練した。次いで上記の各着色樹脂組成物を薄膜状にして取り出し、冷却した後フレック状に粗砕した。

【 0 0 3 9 】

表 4 着色樹脂組成物製造の配合処方

配 合 処 方 (部)	着色樹脂組成物			
	黄色	マゼンタ色	シアン色	黒色
バインダー樹脂 R - 1	76.7	72.4	78.3	72.4
黄色高濃度顔料樹脂組成物	14.0	—	—	—
赤青色高濃度顔料樹脂組成物	—	18.3	—	—
青黒色高濃度顔料樹脂組成物	—	—	12.4	—
黒色高濃度顔料樹脂組成物	—	—	—	18.3
高濃度荷電制御剤樹脂組成物	9.3	9.3	9.3	9.3
現像剤で現像した色	黄色	マゼンタ色	シアン色	黒色

【 0 0 4 0 】

得られた黄色、マゼンタ色、シアン色、および黒色の各着色樹脂組成物の熔融粘度を表5に示した。表中の押出速度は粘度計（キャピログラフ1C）の押出速度である。

130℃では熔融粘度は低くなりきらず、ほぼ140℃ないし150℃でそれぞれ安定した低粘度を示した。

【 0 0 4 1 】

表 5 着色樹脂組成物の熔融温度と熔融粘度の関係

着色樹脂組成物	押出速度 (mm/min)	溶 融 粘 度 (Pa・s)		
		130℃	140℃	150℃
黄色樹脂組成物	50	85	40	19
	100	77	37	18
	200	69	33	17
	500	53	28	15
マゼンタ色樹脂組成物	50	96	41	—
	100	87	39	—
	200	77	37	—
	500	57	31	—
シアン色樹脂組成物	50	80	36	—
	100	73	34	—
	200	66	31	—
	500	51	26	—
墨色樹脂組成物	50	123	53	37
	100	239	55	34
	200	92	49	30
	500	67	—	—

【 0 0 4 2 】

〔 3 〕 着色樹脂組成物微粒子（電子写真乾式現像剤）の製造

（ 1 ） シアン色電子写真乾式現像剤

着色樹脂組成物を微粒子化するための不溶性媒体としてエチレングリコールを選定し、また、表 5 に示した着色樹脂組成物の各溶融温度における溶融粘度の測定結果から媒体であるエチレングリコールの温度を 1 5 0 °C に設定した。

加熱装置及び攪拌機を装着したステンレス容器中にエチレングリコール 3 0 0 部と 2 0 % シリカのエチレングリコール分散液 1 0 0 部を仕込み、攪拌、分散させた。そこへ、上記で得られたシアン色樹脂組成物フレーク 5 0 0 部を添加し、攪拌、分散後、凡そ 1 5 0 °C に加熱して着色樹脂組成物フレークを溶融させた。

一方、加熱装置及び高速攪拌機を装着したステンレス容器にエチレングリコール 1 0 0 部と 2 0 % シリカのエチレングリコール分散液 1 0 0 部を入れ、1 5 0 °C に加熱し、外浴とした。

#### 【 0 0 4 3 】

上記で準備した溶融シアン色樹脂組成物のエチレングリコール分散液を、加圧下に平均口径が 2 . 7  $\mu$  m のガラス質系多孔質プレートを通して高速攪拌下の外浴に注入した。上記多孔質プレートにより溶融シアン色樹脂組成物は液滴状の微粒子となって外浴に分散した。外浴の高速攪拌を続けながら、適宜、微粒子化の状態を顕微鏡で観察し、殆どどの微粒子の粒径が 5 ~ 1 0  $\mu$  m になったことを確認した後、外浴を冷却した。室温まで温度が低下した後、固化したシアン色樹脂組成物微粒子を濾別および充分水洗し、乾燥して平均粒径が凡そ 8  $\mu$  m の本発明のシアン色樹脂組成物の微粉末を得た。

この微粉末に、常法に従って流動化剤としてコロイダルシリカを添加し、キャリアの磁性鉄粉と混合し、シアン色電子写真乾式現像剤を得た。これを用い、負荷電二成分カラー現像用複写機にて複写を行ったところ、鮮明なシアン色画像が得られた。

#### 【 0 0 4 4 】

##### ( 2 ) マゼンタ色、黄色、および黒色電子写真乾式現像剤

上記のシアン色樹脂組成物の微粒子化法に準じてマゼンタ色、黄色、および黒色樹脂組成物の微粉末を得た。上記と同様にしてこれらの色の電子写真乾式現像剤を作製し、これらのそれぞれを用い、負荷電二成分カラー現像用複写機にて複写を行ったところ、鮮明なマゼンタ色、黄色および黒色の画像が得られた。

次いで、(1) で得られたシアン色電子写真乾式現像剤および上記のマゼンタ色、黄色、および黒色の電子写真乾式現像剤を用いて負荷電二成分フルカラーカラー現像用複写機にて複写を行ったところ、鮮明な4色フルカラー画像が得られた。

表4の配合処方バインダー樹脂R-1を表2に示したバインダー樹脂R-2～R-6に代えて上記の〔1〕～〔3〕と同様にして4色の着色樹脂組成物の微粉末を用いた電子写真乾式現像剤を作製し、上記と同様にしてフルカラー複写を行ったところ、鮮明な4色フルカラー画像が得られた。

【0045】

【発明の効果】

電子写真用乾式現像剤を製造するにあたって、ジェットミルなどの微粉碎機により微粉碎し、分級機で粗粒及び微粉をカットするいわゆる破碎造粒法が主流であったが、製造機械が非常に高価であり、また最近の要求される複写画質の高精細化によって、乾式現像剤の微粒子化に対する製造条件の高度化、処理量の減少、生産性の低下などにより目標の製品を効率よく安価に製造することは益々困難になってきた。又、破碎造粒により製造された現像剤は、不定形な破碎粒状であり、表面電荷の分布も不均一であり、現像剤としての性能が不十分な残留微粉も多く発生し、不経済であった。

【0046】

ところが、以上の本発明によれば、着色樹脂組成物を溶融状態で貧溶媒ないし不溶性媒体中で微粒子化し、冷却固化、ろ過、乾燥することにより、従来の各種微粉碎、分級工程を必要とせずに、特に電子写真用乾式現像剤用として有用な形状、性状の揃った均質な着色樹脂組成物微粒子を経済的に優れた合理化された製造工程にて大量生産することができる。また、それぞれの用途に合った着色樹脂組成物をそれぞれ所定の粒度に調製することによって、各種の着色用途、例えば、画像記録材料、樹脂着色、塗料、印刷インキ等の着色用途、特に電子写真用乾式現像剤、インクジェットプリンティング用インクなどの着色剤組成物として画像記録材料、印刷インク、静電粉体塗料、流動浸漬粉体塗料やスラリーペースト塗料の製造に有用である。

【書類名】 要約書

【課題】 合理化された製造工程によって形状、性状の揃った着色組成物微粒子を経済的に製造することができる方法、及び電子写真用乾式現像剤、インクジェットプリンティング用インク、印刷インキあるいは静電粉体塗料、流動浸漬粉体塗料やスラリーペースト塗料などの着色剤組成物として有用な着色組成物微粒子を提供すること。

【解決手段】 熱溶融性樹脂中に少なくとも色素が均一に分散または溶解してなる着色樹脂組成物の微粒子を製造するに際し、溶融状態の上記着色樹脂組成物を、その不溶性媒体中で液滴状微粒子となし、冷却固化させることを特徴とする着色樹脂組成物微粒子の製造方法、この方法により得られる着色組成物微粒子及びそれを用いた画像記録、印刷、塗装などの着色方法。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002820]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号  
氏 名 大日精化工業株式会社